

174
PO EP 99 / 0 4 8 4 1
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 31 AUG 1999
WIPO PCT

S

Bescheinigung

EP 99/4841

Herr Professor Dr. Klaus H e c k m a n n in Pettendorf/Deutschland hat eine
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Poröse Keramiken"

am 9. Juli 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 04 B, B 01 J und B 01 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 6. August 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 30 795.0

Waasmaier

Poröse Keramiken

Die Erfindung betrifft eine poröse Keramik sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Hochporöse Keramiken finden zunehmend Anwendung als Filtersysteme, als Implantate in der Medizintechnik und als Träger für Katalysatoren. Zu ihrer Herstellung gibt es mehrere Verfahren, von denen hier nur zwei genannt seien:

Die Herstellung aus Aerogelen und das Ausbrennen zuvor beigemengter organischer Additive.

Die Einsatzbereiche solcher Keramiken richten sich nach ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit, der Durchströmbarkeit, nach der spezifischen Oberfläche und nach der Länge der Diffusionswege bis zur aktiven Oberfläche.

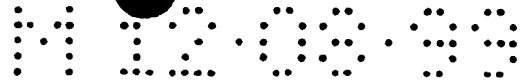
Aus Forderungen an das Einsatzgebiet und an die Beständigkeit ergibt sich die Auswahl der Materialien, aus Forderungen an Durchströmbarkeit, an Diffusionswege und Oberflächen folgen die Wahl von Porengrößen, Porengrößenverteilungen und Porenformen. Die Bedeutung dieser Eigenschaften für den Einsatz der Keramik-Körper ist klar: gute Beständigkeit gestattet den Einsatz auch aggressiver Medien und hoher Temperaturen, gute Durchströmbarkeit hat kleine Druckverluste im Betrieb zur Folge und ermög-

licht somit einen geringen Energieverbrauch, hohe spezifische Oberflächen bieten eine hohe Dichte von Adsorptions- und/oder Reaktionszentren, kurze Diffusionswege ermöglichen deren Erreichbarkeit durch die Stoffströme in passablen Zeiten.

Leider ist es bisher nur unvollständig gelungen, diese vier wesentlichen Eigenschaften simultan zu optimieren, um hohe Beständigkeiten, niedrige Strömungswiderstände, hohe spezifische Oberflächen und kurze Diffusionswege zu erzielen. Gute Durchströmbarkeit läßt sich nicht mit nachträglich gesinterten, ungeordneten Haufwerken oder Schüttungen von Partikeln erzielen, denn diese sind makroskopisch isotrop und besitzen darum hohe Strömungswiderstände. (Ein bekanntes Beispiel für ein gesinteres Haufwerk ist eine Glasfritte, wie man sie in chemische Geräte einschmilzt.) Man benötigt vielmehr makroskopisch anisotrope Partikelanordnungen, in der Praxis also beidseitig offene Röhren- oder Kapillarensysteme mit gleich großen Öffnungsdurchmessern. Solche Systeme kann man aber bisher nur mit - absolut gesehen - großen Röhren-/Kapillarenabständen herstellen. Die Regionen zwischen den Kapillaren/Röhren sind nur über lange Diffusionswege zu erreichen. Hierbei können sich hohe spezifische innere Oberflächen des Wandmaterials nicht auswirken, da nur dessen Randbereiche um die Röhren/Kapillaren herum in tragbar kurzer Zeit von den Stoffströmen erreicht werden.

Von Kapillaren bzw. Röhren durchzogene Keramiken werden derzeit nur nach Strangguß-Verfahren hergestellt. Die kleinsten hierbei erreichbaren Durchmesser liegen bei 200 μm . Die Abstände zwischen den Kapillaren/Röhren betragen ca. 600 μm .

Chemisch und thermisch beständige Keramik-Körper mit - absolut gesehen - so kleinen Röhren-/Kapillarenabständen, daß das gesamte Wandmaterial per Diffusion für die Stoffströme praktisch



gleichzeitig zugänglich wäre, werden unseres Wissens derzeit nicht auf dem Markt angeboten. Auch in der Patent- und in der wissenschaftlichen Literatur finden sich keine Hinweise auf solche Strukturen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen keramischen Körper mit hoher Beständigkeit, niedrigem Strömungswiderstand, hoher spezifischer Oberfläche und kurzen Diffusionswegen bereitzustellen - sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Gegenstand der Erfindung ist eine poröse Keramik, hergestellt durch:

- a) Vermischen einer wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
 - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
 - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
 - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
- b) Kontaktieren des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers,



- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
- d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,
- e) Befreien des gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelkörpers von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
- f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus dem gemäß e) erhaltenen trockenen Gelkörper,
- g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.

Ionotrope Gele entstehen, wenn man die verdünnte wäßrige Lösung eines geeigneten anionischen Polymers, beispielsweise eines Natrium-Alginates oder eines Natrium-Pektinates, -Cellulosexanthogenates, -Xanthates, -Hyaluronates mit der Lösung eines zweiwertigen Kations wie Cu^{2+} oder Ca^{2+} oder eines dreiwertigen Kations wie Al^{3+} oder La^{3+} kontaktiert. Dies geschieht z.B. durch Eintropfen der Lösung des Polyanions in die Lösung des Metallkations oder durch Eintropfen der Lösung des Metallkations in die Lösung des Polyanions oder durch konvektionsfreies Übersichten der einen Lösung mit der anderen. Die Massenanteile der Polyanionen im Sol können sich zwischen 0,25 und 5,0 Gewichtsprozenten bewegen. Besonders geeignet sind Massenanteile von 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozenten. Die Konzentrationen der Metallsalzlösungen liegen oberhalb von 10^{-3} M und unterhalb der jeweiligen Sättigungskonzentration des Salzes in Wasser. Am besten geeignet sind Konzentrationen zwischen 10^{-1} und 2 M. Nach



Ausbildung einer hautförmigen Ausfällung in der Phasengrenze zwischen den beiden Flüssigkeiten, der sogenannten Primärhaut, setzt eine gerichtete Diffusion des niedermolekularen Elektrolyten in die Lösung des Polymers ein. Die dort weiterhin auftretende Fällung führt jedoch nicht zu einem amorphen Niederschlag, sondern zu einem räumlich strukturierten Gel.

Es entstehen regelmäßig angeordnete und praktisch gleich große Kapillaren mit kreisförmigem Querschnitt, deren Wände aus dem Fällungsprodukt bestehen und deren Lumina das bei der Fällung freigesetzte Wasser aufnehmen. Die Stabilität des Gels rührt daher, daß die zwei- oder dreiwertigen Kationen die Moleküle des Polymers miteinander vernetzen und somit die Kapillarenwände eine gewisse mechanische Festigkeit erhalten. Die Kapillaren verlaufen alle parallel zueinander in Diffusionsrichtung des Elektrolyten und können eine Länge von einigen Zentimetern erreichen. Ihre Anordnung ist fast perfekt hexagonal und ihre Radien nehmen in Diffusionsrichtung des Metallkations langsam zu mit einer Neigung von ca. 5%. Die Durchmesser der Kapillaren des Geles lassen sich über die Viskosität des Polyanions und die Art des mehrwertigen Kations in weiten Grenzen einstellen. Die bisher erreichte untere Grenze liegt bei ca. 5 μm , die obere bei ca. 300 μm . Werden die Gele durch Überschichten der beiden Lösungen erzeugt, so reicht ihre Festigkeit in den meisten Fällen aus, sie - von oben beginnend - in Scheiben zu schneiden, deren kleinste Dicke ca. 1/2 mm ist und deren maximale Dicke ca. 2 cm betragen kann. Wegen der Konizität der Kapillaren, die von den Schnitten senkrecht getroffen werden, erhält man je nach Schnitthöhe im Gel Kapillaren mit beliebig vorgebbaren Durchmessern.

Das hier als Beispiel genannte Alginat ist im Hinblick auf eine ionotrope Orientierbarkeit besonders gründlich untersucht wor-

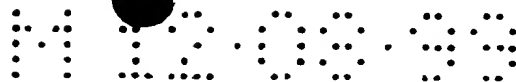


den. Auch sind die Kapillarengele des Alginates besonders regelmäßig. Andere, weniger ausführlich erforschte Substanzen bilden aber unter vergleichbaren Versuchsbedingungen gleichfalls Kapillarenmuster aus, die sich von denen des Alginates nur qualitativ unterscheiden.

Zu diesen Substanzen zählen u.a. organische Polyionen wie Pektinate, Cellulosexanthogenate, Xanthate, Hyaluronate, Chondroitinsulfate, Salze der Carboxymethylcellulose, der Carboxylcellulose und des Chitosans; weiter gehören dazu Symplexe aus Polyanionen und Polykationen, schließlich aber auch anorganische Stoffe wie Vanadinpentoxid und gemischt organisch/anorganische wie Quecksilber-Sulfosalizylsäure. Diese Substanzen sind also allesamt Polyelektrolyte.

Erfindungsgemäß gelingt es, solche ionotropen Kapillaren-Gele als Leitstrukturen für die Herstellung von rißfreien porösen Keramiken zu verwenden, deren geometrische Struktur der entsprechenden Struktur der Gele vollständig gleicht. Nur sind die absoluten Abmessungen der porösen keramischen Strukturen allesamt etwas kleiner als im Gel - als Folge von Trocknen und Sintern. Das äußere Aussehen einer solchen Keramik gleicht auf den ersten Blick dem eines engporigen Sinterkörpers aus Glas. Im Unterschied dazu ist die Keramik aber nicht isotrop, sondern in Folge der Kapillaren hochgradig anisotrop. Man erkennt das auf den zweiten Blick am irisierenden Schimmer der Keramikoberfläche, der an das Aussehen von Facettenaugen erinnert.

Die Durchmesser der Kapillaren der Keramik haben Werte zwischen 1 und 200 μm , die Abstände zwischen den Kapillaren sind etwa so groß wie die Kapillaren-Durchmesser. Die von Kapillaren-Öffnungen gebildete freie Oberfläche der Keramik beträgt ca. 50 % ihrer Gesamtoberfläche, und man findet etwa 50.000 Kapillaren



pro cm^2 Oberfläche. Die Porosität bzw. der Hohlraumanteil der Keramik liegt zwischen 75% und 85% ihres Gesamtvolumens.

Mit Hilfe der Quecksilberporometrie läßt sich die Porosität der Keramik näher analysieren. Man findet, daß z.B. eine aus Alginat-/Böhmit-Mischsolen hergestellte Keramik eine trimodale Porengrößenverteilung besitzt, eine aus suspendiertem Aluminiumoxid gewonnene Keramik dagegen eine bimodale Verteilung. In beiden Fällen stellen die Kapillaren die Population der größten Poren und die Zwischenräume zwischen den Aluminiumoxid-Partikeln der Porenwände die Population der zweitgrößten Poren. Bei der Verwendung von Böhmit kommen als dritte Population die Räume zwischen den einzelnen Kriställchen des Böhmit noch hinzu, die sich als eine weitere innere Porosität der Aluminiumoxid-Partikel in den Kapillarenwänden äußert. Die erste Population (Kapillaren) hat ihr Porengrößenmaximum bei ca. $10\ \mu\text{m}$, die zweite bei ca. $130\ \text{nm}$, die dritte bei $58\ \text{nm}$.

Die Herstellung der Keramik erfordert es, daß im Alginatsol entweder ein Sol von Metallhydroxid oder von Metalloxidhydrat erzeugt oder dem Alginatsol eine Aufschwemmung eines feinkristallinen Metalloxids oder Metallhydroxids oder Metalloxidhydrates beigemischt wird.

Der Begriff "feinkristallin" bezeichnet mittlere Partikelgrößen von $10\ \text{nm}$ bis $1\ \mu\text{m}$, vorzugsweise von $100\ \text{nm}$ bis $500\ \text{nm}$.

Die Bildung der ionotropen Kapillaren-Gele aus Mischsolen verläuft genauso wie bei den unmodifizierten Solen mit dem Unterschied, daß die anorganische Komponente sich in den Kapillarenwänden ansammelt. In diesen Gelkörpern ist die Dichte der Feststoff-Partikel in den Kapillarenwänden noch so gering, daß eine daraus hergestellte Keramik nach Durchlaufen aller weiteren



Prozeßschritte noch nicht die gewünschte mechanische Festigkeit besäße. Es ist darum notwendig, die Gelkörper einem Schrumpfungsprozeß zu unterziehen, um die Partikeldichten weiter zu erhöhen. Hierzu muß man die Synärese, die mit der ursprünglichen Gelbildung einhergegangen war, noch verstärken; es müssen weitere Anteile des im Gel gebundenen Wassers in die Kapillarlumina hinein ausgeschieden werden. Um dies zu erreichen, gibt es verschiedene praktische Möglichkeiten, die aber theoretisch alle auf demselben Prinzip beruhen: Der osmotische Druck in den Bereichen der Kapillarenwände muß gesenkt, der osmotische Druck in den Lumina muß erhöht werden. Die Druckerhöhung in den Lumina bedarf keiner weiteren Erörterung, die Druckerniedrigung in den Bereichen der Kapillarenwände erfolgt über einen Ionenaustausch: Die zur Gelbildung ursprünglich benötigten mehrwertigen Metallkationen werden durch stärker gebundene, am besten auch noch schwächer hydratisierte Ionen, ersetzt. Dies können u.a. Protonen sein, wobei man dann den Gelkörper zur weiteren Kompaktierung in beispielsweise salzsauren Bädern aufsteigender Konzentrationen inkubieren muß. Besonders wirksam ist es, zum Austauschen der Metallionen die Lösung eines Poly- oder Oligoelektrolyten in die Kapillarenlumina einzubringen, dessen Festionen entgegengesetzt geladen sind wie die Festionen des ursprünglichen gelbildenden Polyions. Entgegengesetzt geladene hochmolekulare Elektrolyte fällen sich nämlich gegenseitig zu Niederschlägen von hoher Dichte aus, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind. Man nennt sie "Symplexe". Ist das ursprüngliche gelbildende Polyion ein Polyanion, z.B. ein Alginat, dann eignen sich zur Symplexbildung alle Polykationen - z.B. Polyvinylamin, Polyallylamin, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin oder auch Polykationen biologischer Herkunft wie Chitosan; geeignete Oligokationen wären z.B. das Pentaethylenhexamin oder wiederum biologische Stoffe, wie die Protamine und Histone. Zu den geladenen Oligomeren und Polymeren, die sich zur

Symplexbildung eignen, zählen auch die Mizellen von ionischen Netzmitteln.

Auch bei der Symplexbildung ist es zweckmäßig, die Konzentrationen des fällenden Polyions portionsweise zu steigern.

Während des Ionenaustauschs schrumpfen die Gelkörper in jeder Dimension auf ca. die Hälfte ihrer ursprünglichen linearen Abmessungen, und der Ionenaustausch muß besonders sorgfältig erfolgen, da die Gelkörper während des Schrumpfens eine ausgeprägte Tendenz zur Reißbildung zeigen.

Die Gelkörper durchlaufen nach dem Ionenaustausch eine Reihe von Spül- und Entwässerungsschritten, wobei das Wasser durch ein leicht flüchtiges organisches und wassermischbares Lösemittel, z.B. Aceton, verdrängt wird. Nach dem Entwässern entfernt man auch das Lösemittel. Hierzu eignet sich z.B. überkritisches Trocknen in Kohlendioxid oder das Abpressen der Flüssigkeit mit Hilfe feinporöser Tonplatten oder auch einfaches Stehenlassen an der Luft bei Raumbedingungen. Nach Entfernen des Lösemittels hat man einen typischen "Grünkörper" in Händen. Er wird entsprechend einem geeigneten Temperatur-Zeit-Programm erhitzt, wobei die organische Leitstruktur verkohlt bzw. verbrennt. Die endgültige Keramik entsteht schließlich durch Sintern. Das Ausbrennen der organischen Leitsubstanzen geschieht routinemäßig bei 600°C für zwei Stunden. Das Ende des Ausbrennens wird in jedem Falle dadurch angezeigt, daß die Farbe der Probe sich von Schwarz nach Weiß ändert. Zum Sintern der Proben werden Temperaturen von 800°C und 1400°C benötigt. Die Brenndauern liegen zwischen zehn und zwei Stunden. Temperatur und Dauer des Brennvorgangs entscheiden letztlich über die Größe der spezifischen Oberfläche der Keramik und über ihre mechanische Fertigkeit. Je

nach den Anforderungen an das Endprodukt sind sie von Fall zu Fall neu zu ermitteln.

Die erfindungsgemäße Keramik kann in verschiedenen geometrischen Formen hergestellt werden, die sich nach dem Einsatzbereich richten. Die Keramiken sind besonders vielfältig zu verwenden, wenn sie die Gestalt von Fritten mit definierter Geometrie haben, die man leicht in vorgegebene Apparaturen oder Apparateteile einbauen kann. Solche Fritten sind scheibenförmig und lassen sich sowohl rund als auch eckig herstellen. Ihre Dicken betragen 2 bis 4 mm. Die Kantenlängen eckiger Scheiben sind - ebenso wie die Durchmesser runder Scheiben - ca. 100 mm.

Eine andere Form der Keramik besteht aus einem Granulat von vorwiegend kugelig geformten Körnern mit wenigen Millimetern Durchmesser. Man erhält es, wenn man eine der beiden beteiligten Lösungen in die andere eintropft und mit den dabei entstehenden Gelkügelchen entsprechend weiter verfährt.

Manchmal genügt es auch, die Keramik nur mechanisch zu zerkleinern und dann verschiedene Siebfraktionen daraus zu gewinnen. Hierbei ist es wichtig, daß die Partikelabmessungen deutlich größer bleiben als die Porendurchmesser, denn jedes Partikel sollte mehrere Kapillaren enthalten.

Die Einsatzbereiche der Kapillaren-Keramik sind vielfältig. In erster Linie ist an die Verwendung von Fritten oder von Granulat als Katalysator bzw. Katalysatorträger zu denken. Dies gilt besonders für die Keramiken aus den Oxiden von Zr, Ti, Nb bzw. von Al.



Sodann kann die Keramik in Frittenform als durchströmbares Sorbens für chromatografische Zwecke dienen. Hier bietet sich eine Keramik aus Aluminiumoxid an.

Besteht die Keramik aus Apatit oder Tricalciumphosphat, so kann man sie im chirurgischen Bereich als poröse Leitstruktur für die Neubildung von Knochen einsetzen.

Zerkleinert man die Keramik mit einer geeigneten Mühle so, daß die resultierenden Partikel nicht kleiner werden als ca. 100 μm und somit noch eine Anzahl von intakten Kapillaren enthalten, so hat man ein anorganisches Material in Händen, das sich zusammen mit organischen Polymeren, beispielsweise Acrylharzen, zu Verbundwerkstoffen mit interessanten neuen Eigenschaften wie z.B. Zahnfüllungen verarbeiten läßt. Wird die poröse Kapillaren-Keramik (evtl. nach Belegen ihrer Oberflächen mit einem Haftvermittler) mit den Monomeren oder den Oligomeren einer polymerisationsfähigen Substanz getränkt, so ist der bei der Polymerisation unvermeidbare Schrumpf im Inneren der Kapillaren besonders gering. Zahnfüllungen aus einem Verbundwerkstoff, der hohe Anteile an Kapillaren-Keramik enthält, neigen folglich beim Aushärten nur wenig zu schrumpfbedingter Reißbildung zwischen Zahnbein und Füllung.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.



B e i s p i e l 1

Keramische Kapillaren-Fritte, hergestellt aus einem Mischsol, bestehend aus Böhmit und Natriumalginat.

In einem ersten Schritt wird ein Böhmit-Sol hergestellt. Der Gewichtsanteil dieses Soles an Böhmit beträgt anfänglich ca. 3 %. In einem zweiten Schritt wird das Böhmitsol aufkonzentriert bis zu einem Böhmit-Anteil von 16,5%. In einem dritten Schritt wird ein Gewichtsanteil des aufkonzentrierten Böhmit-Soles mit vier Gewichtsanteilen einer 6×10^{-2} M Natriumsulfat-Lösung vermischt. Nach dem Homogenisieren wird ein Gewichtsanteil dieser sulfathaltigen Suspension in einen Gewichtsanteil eines Natriumalginat-Soles eingebracht und darin wiederum homogenisiert, wobei das Natriumalginat-Sol 2 Gew.-% an Natriumalginat enthält. Man hat an dieser Stelle ein ziemlich stabiles Böhmit-/Alginat-Mischsol in Händen.

Die folgenden Schritte umfassen: Konvektionsfreies Überschichten des Mischsoles mit 1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Reifenlassen des Gels für 10 Stunden (d.h. Ausbildung der Kapillaren-Struktur), Schneiden der Gelscheiben, Durchführung des Ionenaustausches (Cu^{2+} gegen H^+) durch sukzessives Einbringen des Gelkörpers in Bäder von aufsteigender Salzsäurekonzentration, Auswaschen restlicher Säure mit Wasser und Ersatz des Wassers durch Aceton, Absaugen des Acetons mit porösen Tonplatten, Ausbrennen der organischen Bestandteile des Grünkörpers bei 600°C für 2 Stunden, Sintern zur Kapillaren-Fritte bei 1400°C für 2 Stunden. Der keramische Körper wird auf Endmaß geschliffen und ggf. geläppt.

Beispiel 2

Keramische Kapillaren-Fritte, hergestellt aus einer Aluminiumoxid-Suspension in einem Natriumalginat-Sol.

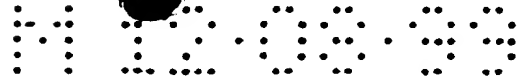
Ein feinkristallines Aluminiumoxid-Pulver einer mittleren Partikelgröße von 350 nm wird in Wasser suspendiert. Der Gewichtsanteil an Aluminiumoxid in dieser Suspension beträgt 8%.

Sodann wird ein Gewichtsanteil dieser Suspension mit einem Gewichtsanteil eines Natriumalginat-Soles (2-gewichtsprozentig) vermischt. Nach dem Homogenisieren erfolgt die weitere Verarbeitung entsprechend Beispiel 1, beginnend mit der Überschichtung durch eine Kupfernitrat-Lösung.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Poröse Keramik, erhältlich durch:

- a) Vermischen einer wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
 - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
 - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
 - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
- b) Kontaktieren des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers,
- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
- d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,



- e) Befreien des gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelkörpers oder der Gelkörper von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
 - f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus dem gemäß e) erhaltenen trockenen Gelkörper oder den trockenen Gelkörpern,
 - g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.
2. Poröse Keramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kapillaren-Fritte ausgestaltet und erhältlich ist durch:
- a) Vermischen der wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
 - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
 - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
 - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
 - b) Überschichten des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers und Schneiden dieses Gelkörpers in Scheiben,



- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
 - d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,
 - e) Befreien der gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelscheiben von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
 - f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus den gemäß e) erhaltenen trockenen Gelscheiben,
 - g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.
3. Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik, g e - k e n n z e i c h n e t durch die folgenden Stufen:
- a) Vermischen einer wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
 - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
 - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
 - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,



- b) Kontaktieren des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers,
 - c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
 - d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,
 - e) Befreien des gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelkörpers oder der Gelkörper von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
 - f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus dem gemäß e) erhaltenen trockenen Gelkörper oder den trockenen Gelkörpern,
 - g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.
4. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Kapillaren-Fritte, g e k e n n z e i c h n e t durch die folgenden Stufen:
- a) Vermischen der wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
 - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,

- oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
 - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
- b) Überschichten des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers und Schneiden dieses Gelkörpers in Scheiben,
- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
- d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,
- e) Befreien der gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelscheiben von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
- f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus den gemäß e) erhaltenen trockenen Gelscheiben,
- g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.
5. Verwendung der Keramik nach Anspruch 1 als Katalysator oder als Katalysatorträger.



6. Verwendung eines aus der Keramik nach Anspruch 1 hergestellten Keramik-Granulates als keramische Komponente für Verbundwerkstoffe.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff neben der Keramik ein Kunstharz und ggf. einen Haftvermittler umfaßt.
8. Verwendung des in Anspruch 7 definierten Verbundwerkstoffes als Dentalmaterial, insbesondere als Zahnzement.
9. Verwendung der keramischen Kapillaren-Fritte nach Anspruch 2 als Katalysator, Katalysatorträger, rückspülbares Filter und als plattenförmiges Sorbens für chromatografische Säulen.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Beschrieben werden poröse Keramiken, hergestellt durch:

- a) Vermischen einer wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
 - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
 - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
 - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
- b) Kontaktieren des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers,
- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
- d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,

- e) Befreien des gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelkörpers oder der Gelkörper von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
- f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus dem gemäß e) erhaltenen trockenen Gelkörper oder den trockenen Gelkörpern,
- g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes,

sowie eine Kapillaren-Fritte. Beschrieben wird weiterhin die Verwendung dieser Materialien als Katalysator oder als Katalysatorträger, als keramische Komponente für Verbundwerkstoffe, als rückspülbares Filter und als plattenförmiges Sorbens für chromatographische Säulen sowie die Verwendung eines Verbundwerkstoffes, der aus einem Granulat der beschriebenen Keramiken hergestellt wird, als Dentalmaterial, insbesondere als Zahnzement.